

УДК 541.15+541.67+541.139

РЕГИСТРАЦИЯ РЕАКЦИЙ АЛКАНОВЫХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ СО СПИРТАМИ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ МАРИ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. Ф. Б. Свириденко, Д. В. Стась, академик Ю. Н. Молин

Поступило 01.12.2000 г.

Глубина и направление радиационно-химических превращений алкановых растворов в значительной мере определяются реакциями первичных катион-радикалов (дырок) растворителя, образующихся в процессе поглощения ионизирующего излучения. В циклических алканах дырки имеют высокую подвижность благодаря быстрой электронной перезарядке, а времена их жизни в чистых растворителях превышают 100 нс [1]. Благодаря этим особенностям Ворману с сотр. [2] и Трифунаку с сотр. [3, 4] в экспериментах по импульсным радиолизу и фотоионизации удалось определить константы скорости реакций циклогексановых и декалиновых дырок со многими добавками. В отличие от дырок в циклических алканах, катион-радикалы линейных алканов имеют нормальную диффузионную подвижность и более короткие времена жизни в диапазоне от нескольких наносекунд до нескольких десятков наносекунд [5]. Поэтому изучение их реакций встречает серьезные трудности, а литературные данные об их превращениях немногочисленны и противоречивы.

Недавно для оценки времен жизни катион-радикалов линейных алканов нами был применен [6] новый метод, основанный на магнито-спиновых эффектах – метод МАРИ-спектроскопии (аббревиатура от английского Magnetically Affected Reaction Yield) спин-коррелированных ион-радикальных пар. Метод основан на том, что кривая стационарного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции таких пар (МАРИ-спектр) имеет узкую особенность (“линию”) в нулевом магнитном поле. Эта особенность обусловлена вырождением спиновых уровней радикальной пары в нулевом поле. Ширина линии определяется временем жизни когерентного спинового состояния пары и увеличивается при сокращении химического времени жизни партнеров пары.

В настоящей работе МАРИ-спектроскопия была применена для изучения реакций катион-радикалов линейных алканов с добавленными раствором молекулами спиртов. В качестве акцептора электронов в раствор вводили гексафторбензол C_6F_6 в концентрации $1.2 \cdot 10^{-2}$ М. Молекула гексафторбензола не захватывает дырки алканов и является удовлетворительным люминофором (квантовый выход флуоресценции около 4% в иных экспериментальных условиях). Таким образом, радиolumинесценция раствора возникает при рекомбинации пар (алкан)^{•+}/(C_6F_6)^{•-}.

Устройство экспериментальной установки для регистрации МАРИ-спектров [7], процедура измерений [8] и способы учета поправок, связанных с неэкспоненциальной кинетикой рекомбинации ион-радикальных пар [9], подробно описаны ранее. Около 1 мл обезгаженного раствора в кварцевой ампуле облучали с помощью рентгеновской трубки (БСВ-27Мо, 40 кВ × 40 мА) в поле электромагнита ЭПР-спектрометра “Bruker ER-200D”. Флуоресценцию регистрировали фотоумножителем ФЭУ-130 с применением модуляции внешнего постоянного магнитного поля на частоте 12.5 кГц и синхронного детектирования (“Stanford SR-810 Lock-In Amplifier”) с накоплением в компьютере. Регистрируемые в виде первой производной линии в нулевом поле получены усреднением по 5–20 проходам продолжительностью 100–200 с каждый. Точность измерения ширины линий составляет ±15%. Эксперименты проводили при комнатной температуре. Использованные в работе *n*-алканы обрабатывали концентрированной серной кислотой, отмывали водой, перегоняли над натрием и пропускали через колонку прокаленной окисью алюминия. Гексафторбензол и спирты использовали без дополнительной очистки.

Как показано на рис. 1, добавление спиртов декан приводит к уширению МАРИ-линии в нулевом поле. Это указывает, что катион-радикал декана реагирует с добавляемыми спиртами. Расчитанные из наклонов кривых константы скорости реакции с учетом поправки на неэкспоненциальную кинетику гемипарной рекомбинации [9]

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Новосибирский государственный университет

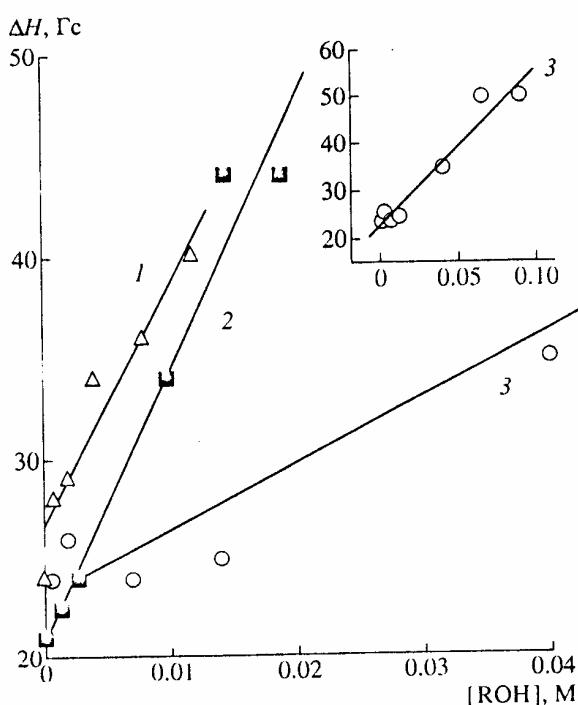


Рис. 1. Зависимость ширины МАРИ-линий в нулевом поле, измеренной между точками максимального наклона, от концентрации спирта в *n*-декане, содержащем $1.2 \cdot 10^{-2}$ М гексафторбензола: 1 – *трем*-бутиловый спирт, 2 – изо-пропанол, 3 – этиловый спирт. На вставке (кривая 3) – та же зависимость при высокой концентрации этилового спирта.

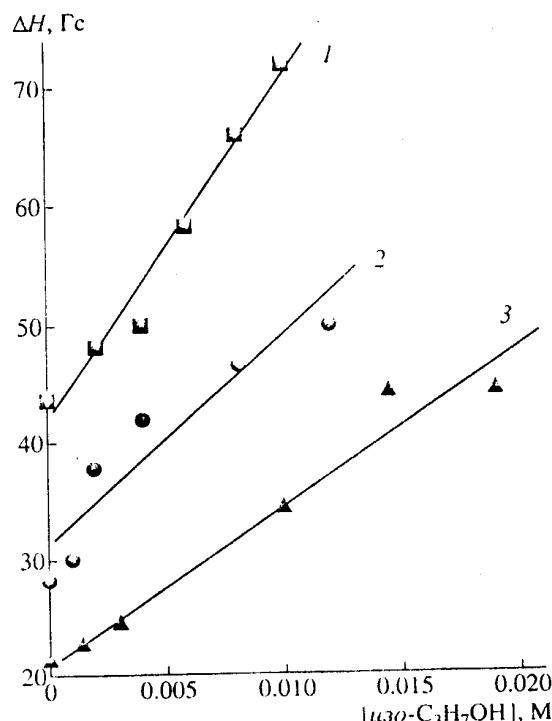
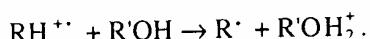


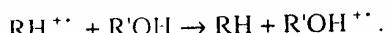
Рис. 2. Зависимость ширины МАРИ-линий в нулевом поле, измеренной между точками максимального наклона, от концентрации изо-пропанола в *n*-алканах, содержащих $1.2 \cdot 10^{-2}$ М гексафторбензола: 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-октан, 3 – *n*-декан.

приведены в табл. 1. Для изо-пропанола и *трем*-бутилового спирта константы скорости близки к диффузионно-контролируемому пределу в декане (по оценке около $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), тогда как для этилового спирта константа в несколько раз меньше этого предела. На рис. 2 приведены результаты измерений для изо-пропанола в разных алканах. Рассчитанные из наклонов кривых константы скорости (табл. 1) уменьшаются с увеличением вязкости растворителя. Таким образом, во всех трех растворителях реакция кацион-радикала алкана с изо-пропанолом лимитируется скоростью диффузионных столкновений. Наряду с полученными результатами в табл. 1 включены также литературные данные по газовым потенциалам ионизации и сродству к протону для использованных спиртов.

Гибель кацион-радикалов алкана RH^{+*} может происходить либо путем переноса протона к молекуле спирта:



либо вследствие переноса заряда:



Последняя реакция, однако, представляется для изученных систем маловероятной. Действительно, у декана, например, потенциал ионизации (9.65 эВ [10]) выше, чем у спиртов, и, следовательно, перенос заряда термодинамически не выгоден. Для оценки возможности переноса протона от кацион-радикала декана к спиртам необходимо знать сродство к протону деканового радикала PA_R . Надежные данные в литературе отсутствуют. Поэтому воспользуемся оценкой по формуле

$$PA_R = I_{\text{H}} + D_{\text{CH}} - I_{\text{RH}},$$

где $I_{\text{H}} = 13.60$ эВ – потенциал ионизации атома водорода, $I_{\text{RH}} = 9.65$ эВ – потенциал ионизации молекулы декана [10], $D_{\text{CH}} = 96.2$ ккал/моль = 4.17 эВ – энергия диссоциации СН-связи в линейных алканах большой длины [11]. В результате для деканового радикала получим $PA_R = 8.12$ эВ. Используя эту оценку и табличные данные по сродству к протону изученных спиртов, находим, что реакция переноса протона, экзотермичная в случае изо-пропанола и *трем*-бутилового спирта, становится эндотермичной для этилового спирта. Аналогичные оценки показывают, что во всех трех изученных алканах

Таблица 1. Измеренные константы скорости реакций k алкановых катион-радикалов со спиртами и литературные данные [11] по потенциалам ионизации I и сродству к протону PA для спиртов

Молекула спирта	$k(C_{10}H_{22})$, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	$k(C_8H_{18})$, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	$k(C_6H_{14})$, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	I , эВ	PA , эВ
C_2H_5OH	$2.4 \cdot 10^9$			10.48	8.05
<i>изо</i> - C_3H_7OH		$1 \cdot 10^{10}$		10.17	8.22
<i>транс</i> - C_4H_9OH		$0.9 \cdot 10^{10}$		9.90	8.32

перенос протона к молекуле *изо*-пропанола экзотермичен, тогда как перенос заряда эндотермичен.

Следует иметь в виду, что приведенные оценки относятся к газовой фазе и что даже в неполярных алканах поляризация среды может внести в энергетику реакции определенные поправки. Скорее всего, реакции переноса протона станут несколько более экзотермичными, поскольку в катион-радикале алкана положительный заряд делокализован по всей молекуле [12] и, следовательно, энергия поляризации среды меньше, чем для протонированного спирта. Эта поправка, однако, не меняет качественного заключения, что реакция переноса протона к этанолу термодинамически менее выгодна, чем к двум другим спиртам.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что гибель катион-радикалов *n*-алкана происходит путем переноса протона к молекулам спиртов, а константы скорости для экзотермических процессов определяются числом диффузионных столкновений. Этот вывод качественно согласуется с результатами исследования реакций высокоподвижных дырок со спиртами в циклических алканах. Константа скорости реакции циклогексанового катион-радикала с *изо*-пропанолом ($1.4 \cdot 10^{11} M^{-1} \cdot c^{-1}$) [3] близка к диффузионно-контролируемой для высокоподвижной дырки, тогда как для этанола она заметно меньше ($0.47 \cdot 10^{11} M^{-1} \cdot c^{-1}$) [13]. Перенос протона к спиртам от *транс*-декалинового катион-радикала менее выгоден, и в соответствии с этим константа скорости с *n*-пропанолом, *изо*-пропанолом и *транс*-бутанолом заметно меньше диффузионно-контролируемой [4].

Таким образом, на примере реакций катион-радикалов *n*-алканов с молекулами спиртов показано, что метод МАРИ-спектроскопии может быть успешно применен для изучения быстрых реакций короткоживущих парамагнитных промежуточных частиц. Впервые определены константы скорости этих реакций и показано, что гибель

катион-радикалов происходит вследствие переноса протона к молекуле спирта.

Авторы благодарны О.М. Усову и В.И. Боровкову за предоставленные очищенные алканы, а также Н.Э. Полякову за полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-03-32455), программы "Университеты России" (контракт 3524/3Н-315-98) и INTAS (грант 99-01766).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warman J.M., De Leng H.C., De Haas M.P., Anisimov O.A. // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 36. P. 185-190.
2. Warman J.M. In: The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis. Dordrecht: D. Reidel, 1982. P. 433-533.
3. Shkrob I.A., Sauer M.C., Schmidt K.H. et al. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 2120-2123.
4. Liu A.D., Shkrob I.A., Sauer M.C., Trifunac A.D. // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 51. P. 273-280.
5. Mehnert R. In: Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phase. Dordrecht: Kluwer, 1991. P. 231.
6. Свириденко Ф.Б., Стась Д.В., Молин Ю.Н. // ДАН. 1998. Т. 363. № 3. С. 357-361.
7. Stass D.V., Lukzen N.N., Tadzhikov B.M., Molin Yu.N. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. P. 444-450.
8. Sviridenko F.B., Stass D.V., Molin Yu.N. // Ibid. 1998. V. 297. P. 343-349.
9. Toropov Yu.V., Sviridenko F.B., Stass D.V. et al. // Chem. Phys. 2000. V. 253. P. 231-240.
- *10. NIST Standard Reference Database Number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 351.
12. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2149-2152.
13. Sauer M.C., Schmidt K.H. // Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 32. P. 281-285.